

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Juni 2005 (16.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/054389 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C09J 7/02**,  
133/00, 175/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/052971

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. November 2004 (16.11.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 57 323.2 5. Dezember 2003 (05.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **TESA AG**; Patentabteilung - M. Heins, Quickborn-  
strasse 24, 20253 Hamburg.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HUSEMANN, Marc**  
[DE/DE]; Strehlowweg 48, 22605 Hamburg (DE). **ZÖLL-  
NER, Stephan** [DE/DE]; Osterkamp 11, 22043 Hamburg  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

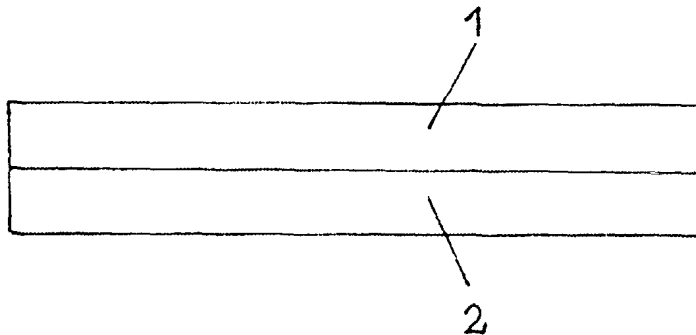
**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ADHESIVE MATERIAL

(54) Bezeichnung: HAFTKLEBEMASSE



(57) Abstract: The invention relates to an adhesive material. The adhesive material comprises a first layer and a second layer. The first layer is a thermo-activated adhesive material which has a static glass transition temperature  $T_{G,A} < T_{G,A} < T_{G,A}$  or a melting point  $T_{S,A} < T_{S,A} < T_{S,A}$  of at least +30 °C, and the second layer is a polyacrylate adhesive material which has a static glass transition temperature up to a maximum of +15 °C.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Haftklebemasse. Dabei ist vorgesehen, daß die Haftklebemasse eine erste Schicht und eine zweite Schicht umfaßt, wobei die erste Schicht

eine Hitze-aktivierbare Haftklebemasse ist, die eine statische Glasübergangstemperatur  $T_{G,A}$  oder einen Schmelzpunkt  $T_{S,A}$  von mindestens +30 °C aufweist; und die zweite Schicht eine Polyacrylathaftklebemasse ist, die eine statische Glasübergangstemperatur von höchstens +15 °C aufweist.

WO 2005/054389 A1

**Beiersdorf Aktiengesellschaft  
Hamburg**

**Beschreibung**

**Haftklebmasse**

Die Erfindung betrifft eine Haftklebmasse, Verfahren zu deren Herstellung sowie eine Verwendung einer derartigen Haftklebmasse.

Für industrielle Haftklebeband-Anwendungen werden sehr häufig doppelseitige Haftklebebänder eingesetzt, um zwei Materialien miteinander zu verkleben. Die Anforderungen sind für die unterschiedlichsten Einsatzrichtungen z. T. sehr spezifisch, so daß hohe Anforderungen an die entsprechenden Klebebänder gestellt werden. Im Automobilbereich werden z. B. sehr häufig eine hohe Temperaturstabilität sowie eine hohe Beständigkeit gegen Lösemittel und Kraftstoffe gefordert. Diese Eigenschaften werden in sehr guter Form durch vernetzte Acrylathaftklebmassen erfüllt.

Weiterhin können ebenfalls im Industriebereich die unterschiedlichsten Untergründe verklebt werden. Hier kann es z. T. von Vorteil sein, Hitze-aktivierbare Klebmassen einzusetzen, die ab einer bestimmten Temperatur erweichen, sehr gut auf die Substrate auffließen und dann beim Abkühlen einen festen Verbund ergeben.

Beidseitige Haftklebebänder, die solche unterschiedlichen Anforderungen erfüllen, sind bereits seit langem bekannt.

In US 5,593,759 wird ein doppelseitiges Haftklebeband beschrieben, welches sich aus einer Trägerschicht zusammensetzt, die mit zwei dünnen Haftklebmassen beschichtet ist. Die Trägerschicht besteht aus einer Strukturklebmasse. Bei thermischer Aktivierung tritt eine Verblendung der Haftklebmasse mit dem Strukturhaftkleber auf und härtet diesen ebenfalls aus. Auf diesem Weg sind sehr feste Verbindungen zwischen zwei Fügeteilen möglich. Dennoch weist dieses Haftklebeband einen für viele Anwendungen elementaren Nachteil auf, da das doppelseitige Haftklebeband bereits zu Beginn auf beiden Seiten anfaßklebrig ist. Es existiert eine Vielzahl von Anwendungen, bei denen es

von Vorteil ist, wenn das Haftklebeband zumindest auf einer Seite nicht klebrig und somit optimal repositionierbar ist. In US 5,593,759 ist dieser Vorteil nicht gegeben.

In US 4,248,748 werden Hitze-aktivierbare Polyacrylathaftklebemassen mit Harzzusätzen beschrieben. Durch die Harzzusätze wird die Glasübergangstemperatur der Polyacrylathaftklebemasse und somit der Tack bei Raumtemperatur hochgesetzt. Die hitzeaktivierbaren Haftklebemassen werden aber nur für einseitige Haftklebeebänder (Folien-Verklebung etc.) eingesetzt. Es werden somit keine hohen Anforderungen an die Verklebung von Fügeteilen oder an die Verankerung von Hitze aktivierbaren Haftklebemassen an die Folie gestellt.

In US 4,199,646 werden Hitze-aktivierbare Haftklebeebänder beschrieben, wobei die Hitze-aktivierbare Haftklebemasse einen Elastizitätsmodulus von 10 bis 300 kg/cm<sup>2</sup> aufweist. Der Modulus liegt somit bei der Aktivierungstemperatur auf dem Level von Haftklebemassen bei Raumtemperatur. Auch in diesem Patent werden – in Analogie zu US 4,248,748 – die Klebkraft und die Elastizität über die Zusammensetzung der Haftklebemasse gesteuert. Weiterhin werden nur doppelseitige Hitze-aktivierbare Haftklebeebänder beschrieben, die nur beidseitig durch Hitze-aktiviert werden können.

Die Vielzahl der beschriebenen Haftklebeebänder verdeutlicht, daß ein großer Bedarf an derartigen Haftklebeebändern besteht. Es ist jedoch wünschenswert, den Aufbau derartiger Haftklebeebänder weiter zu vereinfachen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Haftklebemasse anzugeben, die eine klebende und eine nicht-klebende Seite aufweist. Darüber hinaus sollen ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Haftklebemasse sowie eine Verwendung einer derartigen Haftklebemasse angegeben werden.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der Ansprüche 1 und 7 bis 9 und 11 gelöst. Zweckmäßige Ausgestaltungen der Erfindungen ergeben sich aus den Merkmalen der Ansprüche 2 bis 6 und 10.

Nach Maßgabe der Erfindung ist eine Haftklebemasse vorgesehen, die eine erste Schicht und eine zweite Schicht umfaßt, wobei

die erste Schicht eine Hitze-aktivierbare Haftklebmasse ist, die eine statische Glasübergangstemperatur  $T_{G,A}$  oder einen Schmelzpunkt  $T_{S,A}$  von mindestens +30 °C aufweist; und

die zweite Schicht eine Polyacrylathaftklebmasse ist, die eine statische Glasübergangstemperatur von höchstens +15 °C aufweist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäße Haftklebmasse in hervorragender Weise die obengenannten Anforderungen erfüllen. Die erfindungsgemäße Haftklebmasse ist auf einer Seite Hitze-aktivierbar, d. h. bei Raumtemperatur nicht-klebend, und auf der anderen Seite bereits bei Raumtemperatur haftklebrig.

Die erfindungsgemäße Haftklebmasse ist vorzugsweise eine zweischichtige Haftklebmasse.

Im folgenden werden die erste Schicht als Schicht A und die zweite Schicht als Schicht B bezeichnet.

Fig. 1 zeigt in schematischer Darstellung eine erfindungsgemäße, zweischichtige Haftklebmasse, wobei Bezugszeichen 1 die erste Schicht (Schicht (A)) und Bezugszeichen 2 die zweite Schicht (Schicht (B)) kennzeichnet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Haftklebmasse sind Schicht A und Schicht B durch physikalische oder chemische Vorbehandlung der Schicht A miteinander verbunden.

#### Schicht A

Die Schicht A umfaßt eine Hitze-aktivierbare Haftklebmasse, die unter Temperatureinwirkung und optionalem Druck haftklebrig wird und nach der Verklebung und Abkühlen durch die Verfestigung eine hohe Klebkraft aufbaut. Je nach Anwendungstemperatur weisen diese Hitze-aktivierbaren Haftklebmassen unterschiedliche statische Glasübergangstemperaturen  $T_{G,A}$  oder Schmelzpunkte  $T_{S,A}$  auf.

Die Hitze-aktivierbaren Haftklebmassen können unterschiedliche Polymerstrukturen aufweisen. In einer bevorzugten Auslegung werden thermoplastische Hitze-aktivierbare Materialien eingesetzt. Thermoplaste können in diesem Fall - ohne das diese Aufzählung Anspruch auf Vollständigkeit hätte - Polyester, Copolyester, Polyamide, Copolyamide, Polyolefine, wie z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polyethylvinylacetat, Polyurethane oder Polymethacrylate sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführung werden Hitze-aktivierbare Haftkleber eingesetzt, die aus einem Elastomer und zumindest einem Reaktivharz bestehen. Als Elastomere werden in diesem Fall bevorzugt Kautschuke, Synthesekautschuke, Polychlorisoprene, Polyacrylate etc. eingesetzt. Als Reaktivharze eignen sich z. B. Phenolharze, Epoxy-Harze, Melaminharze, Harze mit Isocyanatfunktionen oder Mischungen aus den obengenannten Harzen. In Kombination mit den Reaktivsystemen lassen sich auch eine Vielzahl anderer Harze, Füllmaterialien, Katalysatoren, Alterungsschutzmittel etc. zusetzen. Weiterhin lassen sich auch Reaktivharze mit thermoplastischen Elastomeren, wie sie bereits zuvor genannt wurden, kombinieren.

In einer weiteren bevorzugten Variante werden Hitze-aktivierbare Haftklebmassen auf Poly(meth)acrylatbasis eingesetzt. Die Hitze-aktivierbare Haftklebmasse der ersten Schicht umfaßt in diesem Fall ein Polymer, das

(a1) 70 bis 100 Gew.-% Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester und/oder deren freien Säuren mit der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ , wobei  $\text{R}_1$  H und/oder  $\text{CH}_3$  darstellt und  $\text{R}_2$  H und/oder Alkylketten mit 1 bis 30 C-Atomen darstellt; und

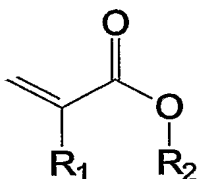
(a2) 0 bis 30 Gew.-% olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen

umfaßt, wobei sich die Gewichtsangaben auf das Polymer beziehen.

Vorzugsweise werden für die Monomere (a1) Acrylmonomere, umfassend Acryl- und Methacrylsäureester mit Alkylgruppen, bestehend aus 1 bis 14 C-Atomen, eingesetzt. Spezifische Beispiele, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat,

Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Behenylacrylat, und deren verzweigten Isomere, wie z. B. 2-Ethylhexylacrylat. Weitere einzusetzende Verbindungsklassen, die ebenfalls in geringen Mengen unter (a1) hinzugesetzt werden können, sind Cyclohexylmethacrylate, Isobornylacrylat und Isobornylmethacrylate.

Vorzugsweise werden für (a2) Acrylmonomere entsprechend der folgenden allgemeinen Formel eingesetzt,



wobei  $\text{R}_1$  H und/oder  $\text{CH}_3$  darstellt und der Rest  $-\text{OR}_2$  eine funktionelle Gruppe darstellt oder beinhaltet, welche eine nachfolgende UV-Vernetzung der Haftklebmasse unterstützt und z. B. besonders bevorzugt eine H-Donor-Wirkung besitzt.

Besonders bevorzugte Beispiele für die Komponente (a2) sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Acrylamid und Glyceridylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, t-Butylphenylacrylat, t-Butylphenylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, Gyceryl-methacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, N-tert.-Butylacrylamid, N-Methylol-methacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid, Vinylessigsäure, Tetrahydrofurfurylacrylat,  $\beta$ -Acryloyloxypropionsäure, Trichloracrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

Ebenso bevorzugt werden für die Komponente (a2) aromatische Vinylverbindungen eingesetzt, wobei die aromatischen Kerne bevorzugt aus  $\text{C}_4$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Bausteinen bestehen und auch Heteroatome enthalten können. Besonders bevorzugte Beispiele sind Styrol, 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, Methylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol, 4-Vinylbenzoesäure, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

Zur Polymerisation werden die Monomere dermaßen gewählt, daß die resultierenden Polymere als Hitze-aktivierbare Haftklebmassen eingesetzt werden können, insbesondere derart, daß die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften entsprechend dem „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989) besitzen. Für diese Anwendungen liegt die statische Glasübergangstemperatur des resultierenden Polymers vorteilhaft oberhalb 30 °C.

Zur Erzielung einer Glasübergangstemperatur  $T_{G,A}$  der Polymere von  $T_{G,A} \geq 30$  °C werden entsprechend dem vorstehend gesagten die Monomere sehr bevorzugt derart ausgesucht und die mengenmäßige Zusammensetzung der Monomermischung vorteilhaft derart gewählt, daß sich nach der Fox-Gleichung (G1) (vgl. T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) der gewünschte  $T_{G,A}$ -Wert für das Polymer ergibt.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (G1)$$

Hierin repräsentiert  $n$  die Laufzahl über die eingesetzten Monomere,  $w_n$  den Massenanteil des jeweiligen Monomers  $n$  (Gew.-%) und  $T_{G,n}$  die jeweilige Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus den jeweiligen Monomeren  $n$  in K.

Die unterschiedlichen Herstellverfahren (Polymerisationsverfahren) für derartige Polyacrylathaftklebmassen werden weiter unten beschrieben.

Für die Verankerung der Hitze-aktivierbaren Polymere kann es von Vorteil sein, wenn das Polymer vor der Beschichtung mit Corona oder Plasma behandelt wird. Für die atmosphärische Plasmabehandlung eignen sich z. B. Geräte der Fa. Plasmatreat.

Weiterhin kann es für den Prozeß und für die Verankerung der Schicht A mit der Schicht B von Vorteil sein, wenn eine chemische Verankerung z. B. über einen Primer stattfindet. Zur Verbesserung der Verankerung kann auch eine Polymerfolie, z. B. auf Basis von Polyester, Polyamid, Polymethacrylat, PVC, etc., beitragen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Haftklebebandes werden Polyolefine, insbesondere Poly- $\alpha$ -olefine, im Sinne der Schicht A eingesetzt, die einen Erweichungsbereich von größer 30 °C ausweisen und sich ebenfalls nach der Verklebung während des Abkühlens wieder verfestigen. Die Polyolefin-aktivierbaren Haftklebemassen weisen in einer bevorzugten Ausführungsform statische Glasübergangstemperaturen  $T_{G,A}$  oder Schmelzpunkte  $T_{S,A}$  von +35 °C bis 180 °C auf. Die Klebkraft dieser Polymere kann durch gezielte Additivierung gesteigert werden. So lassen sich z. B. Polyimin- oder Polyvinylacetat-Copolymere als klebkraftfördernde Zusätze verwenden.

Zur Erzielung der gewünschten statischen Glasübergangstemperatur  $T_{G,A}$  oder des Schmelzpunktes  $T_{S,A}$  werden die eingesetzten Monomere sowie deren Mengen auch hier bevorzugt wieder derart gewählt, daß bei Anwendung der Fox-Gleichung (G1) die gewünschte Temperatur resultiert.

Neben der Monomer bzw. Comonomerzusammensetzung zur Steuerung der Glasübergangstemperatur kann das Molekulargewicht variiert werden. Um eine niedrige statische Glasübergangstemperatur  $T_{G,A}$  oder Schmelzpunkt  $T_{S,A}$  einzustellen, werden Polymere mit einem mittleren oder niedrigen Molekulargewicht eingesetzt. Auch können niedermolekulare und hochmolekulare Polymere miteinander gemischt werden. In besonders bevorzugten Auslegungen werden Polyethene, Polypropene, Polybutene, Polyhexene oder Copolymerisate aus Polyethen, Polypropen, Polybuten oder Polyhexen eingesetzt.

Von der Firma Degussa sind unter dem Handelsnamen Vestoplast™ unterschiedliche Hitze-aktivierbare Poly- $\alpha$ -olefine kommerziell erhältlich. Es werden Propen-reiche Typen unter den Bezeichnungen Vestoplast™ 703, 704, 708, 750, 751, 792, 828, 888 oder 891 angeboten. Diese besitzen Schmelzpunkte  $T_{S,A}$  von 99 bis 162 °C. Weiterhin sind auch Buten-reiche Typen unter den Bezeichnungen Vestoplast™ 308, 408, 508, 520 und 608 kommerziell erhältlich. Diese besitzen Schmelzpunkte  $T_{S,A}$  von 84 bis 157 °C.

Weitere Beispiele für Hitze-aktivierbare Haftklebemassen werden in den Patenten US 3,326,741, US 3,639,500, US 4,404,246, US 4,452,955, US 4,404,3345,



US 4,545,843, US 4,880,683 und US 5,593,759 beschrieben. In diesen wird ebenfalls auf weitere Temperatur-aktivierbare Haftklebmassen hingewiesen.

#### Schicht B

Als Schicht B wird bevorzugt eine Polyacrylathaftklebmasse eingesetzt, die ein Polymer umfaßt, das in bezug auf das Polymer

(b1) 79 bis 100 Gew.-% Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester und/oder deren freie Säuren mit der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_3)(\text{COOR}_4)$ , wobei  $\text{R}_3$  H und/oder  $\text{CH}_3$  darstellt und  $\text{R}_4$  H und/oder Alkylketten mit 1 bis 30 C-Atomen darstellt; und

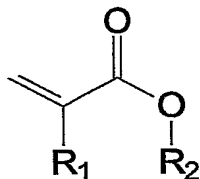
(b2) 0 bis 30 Gew.-% olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen

umfaßt, wobei sich die Gewichtsangaben auf das Polymer beziehen.

Vorzugsweise werden für die Monomere (b1) Acrylmonomere eingesetzt, die Acryl- und Methacrylsäureester mit Alkylgruppen, bestehend aus 4 bis 14 C-Atomen, bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen, umfassen. Spezifische Beispiele, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat, und deren verzweigten Isomere, wie z. B. 2-Ethylhexylacrylat. Weitere einzusetzende Verbindungsklassen, die ebenfalls in geringen Mengen unter (b1) hinzugesetzt werden können sind Methylmethacrylate, Cyclohexylmethacrylate, Isobornylacrylat und Isobornylmethacrylate.

Stärker bevorzugt werden für die Monomere (b2) Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in  $\alpha$ -Stellung eingesetzt. Auch hier seien einige nicht einschränkende Beispiele genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Acrylonitril. Besonders bevorzugt werden für die Monomere (b2) Monomere mit folgenden funktionellen Gruppen eingesetzt: Hydroxy-, Carboxy-, Epoxy-, Säureamid-, Isocyanato- oder Aminogruppen.

In einer vorteilhaften Variante werden für (b2) Acrylmonomere entsprechend der folgenden allgemeinen Formel eingesetzt,



wobei  $\text{R}_1$  H oder  $\text{CH}_3$  darstellt und der Rest  $-\text{OR}_2$  eine funktionelle Gruppe darstellt oder beinhaltet, welche eine nachfolgende UV-Vernetzung der Haftklebemasse unterstützt und welche z. B. besonders bevorzugt eine H-Donor Wirkung besitzt.

Besonders bevorzugte Beispiele für die Komponente b2) sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Acrylamid und Glyceridylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, t-Butylphenylacrylat, t-Butylphenylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, Gycerylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, N-tert.-Butylacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid, Vinylessigsäure, Tetrahydrofufurylacrylat,  $\beta$ -Acryloyloxypropionsäure, Trichloracrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

In einer weiteren bevorzugten Variante werden für die Komponente (b2) aromatische Vinylverbindungen eingesetzt, wobei bevorzugt die aromatischen Kerne aus  $\text{C}_4$  bis  $\text{C}_{18}$  bestehen und diese auch Heteroatome enthalten können. Besonders bevorzugte Beispiele sind Styrol, 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, Methylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol, 4-Vinylbenzoesäure, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

Zur Polymerisation werden die Monomere wiederum dermaßen gewählt, daß die resultierenden Polymere als industriell verwendbare Haftklebmassen eingesetzt werden können, insbesondere derart, daß die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften entsprechend dem „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989) besitzen. Auch hier kann die Steuerung der gewünschten Glasübergangstemperatur durch die Anwendung der Fox-Gleichung

(G1) bei der Zusammenstellung der Monomermischung, welche der Polymerisation zugrunde liegt, erzielt werden. Für die Haftklebemasse der Schicht B liegt die statische Glasübergangstemperatur des resultierenden Polymers vorteilhaft unterhalb 15 °C.

#### Herstellung von Schicht B

Zur Herstellung der Polyacrylathafklebmassen für die Schicht B werden vorteilhaft konventionelle radikalische Polymerisationen oder kontrollierte radikalische Polymerisationen durchgeführt. Für die radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden bevorzugt Initiatorsysteme eingesetzt, die zusätzlich weitere radikalische Initiatoren zur Polymerisation enthalten, insbesondere thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxo-Initiatoren. Prinzipiell eignen sich jedoch alle für Acrylate dem Fachmann geläufigen, üblichen Initiatoren. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist im Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 19a, S. 60 – 147, beschrieben. Diese Methoden werden in bevorzugter Weise in Analogie angewendet.

Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen. Als einige nicht ausschließliche Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-t-butylperoxid, Azodiisäurebutyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Diisopropylpercarbonat, t-Butylperoktoat, Benzpinacol. Besonders bevorzugt wird als radikalischer Initiator 1,1'-Azo-bis-(cyclohexancarbonsäurenitril) (Vazo 88™ der Fa. DuPont) verwendet.

Die mittleren Molekulargewichte  $M_n$  der bei der radikalischen Polymerisation entstehenden Haftklebmassen werden sehr bevorzugt derart gewählt, daß sie in einem Bereich von 20.000 bis 2.000.000 g/mol liegen; speziell für die weitere Verwendung als Schmelzhaftkleber werden Haftklebmassen mit mittleren Molekulargewichten  $M_n$  von 100.000 bis 500.000 g/mol hergestellt. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes erfolgt über Größenausschlußchromatographie (SEC) oder Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS).

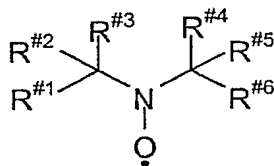
Die Polymerisation kann in Substanz, in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel, in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser durchgeführt werden. Es wird dabei angestrebt, die

verwendete Lösungsmittelmenge so gering wie möglich zu halten. Geeignete organische Lösungsmittel sind reine Alkane (z. B. Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Benzol, Toluol, Xylol), Ester (z.B. Essigsäureethylester, Essigsäurepropyl-, -butyl- oder -hexylester), halogenierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Chlorbenzol), Alkanole (z. B. Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether) und Ether (z. B. Diethylether, Dibutylether) oder Gemische davon. Die wäßrigen Polymerisationsreaktionen können mit einem mit Wasser mischbaren oder hydrophilen Colösungsmittel versetzt werden, um zu gewährleisten, daß das Reaktionsgemisch während des Monomerumsatzes in Form einer homogenen Phase vorliegt. Vorteilhaft verwendbare Colösungsmittel für die vorliegende Erfindung werden gewählt aus der folgenden Gruppe, bestehend aus aliphatischen Alkoholen, Glycolen, Ethern, Glycolethern, Pyrrolidinen, N-Alkylpyrrolidinonen, N-Alkylpyrrolidonen, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Amiden, Carbonsäuren und Salzen davon, Estern, Organosulfiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkoholderivaten, Hydroxyetherderivaten, Aminoalkoholen, Ketonen und dergleichen, sowie Derivaten und Gemischen davon.

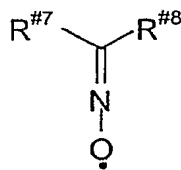
Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 4 und 72 Stunden. Je höher die Reaktionstemperatur gewählt werden kann, das heißt, je höher die thermische Stabilität des Reaktionsgemisches ist, desto geringer kann die Reaktionsdauer gewählt werden.

Zur Initiierung der Polymerisation ist für die thermisch zerfallenden Initiatoren der Eintrag von Wärme essentiell. Die Polymerisation kann für die thermisch zerfallenden Initiatoren durch Erwärmen auf 50 bis 160 °C, je nach Initiatortyp, initiiert werden.

Zur Radikalstabilisierung werden in günstiger Vorgehensweise Nitroxide des Typs (NIT 1) oder (NIT 2) eingesetzt:



(NIT 1)



(NIT 2)

wobei  $R^{#1}$ ,  $R^{#2}$ ,  $R^{#3}$ ,  $R^{#4}$ ,  $R^{#5}$ ,  $R^{#6}$ ,  $R^{#7}$ ,  $R^{#8}$  unabhängig voneinander folgende

Verbindungen oder Atome bedeuten:

- i) Halogenide, wie z. B. Chlor, Brom oder Iod;
- ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein können,
- iii) Ester  $-\text{COOR}^{#9}$ , Alkoxide  $-\text{OR}^{#10}$  und/oder Phosphonate  $-\text{PO}(\text{OR}^{#11})_2$ , wobei  $R^{#9}$ ,  $R^{#10}$  und/oder  $R^{#11}$  für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

Verbindungen der Struktur (NIT 1) oder (NIT 2) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein (vorrangig in dem Sinne, daß zumindest einer der oben genannten Reste eine derartige Polymerkette darstellt) und somit zum Aufbau der Blockcopolymere als Makroradikale oder Makroregler genutzt werden.

Stärker bevorzugt werden für die Polymerisation von Verbindungen kontrollierte Regler des Typs:

- 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxyl (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxyl pyrrolidinyloxyl (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetraethyl-1-piperidinyloxyl, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxyl
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methylpropylnitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methylpropylnitroxid
- N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropylnitroxid
- N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethylpropylnitroxid
- N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methylethylnitroxid
- Di-t-Butylnitroxid
- Diphenylnitroxid
- t-Butyl-t-amylnitroxid

Eine Reihe weiterer Polymerisationsmethoden, nach denen die Kaschierklebmassen in alternativer Vorgehensweise hergestellt werden können, lassen sich aus dem Stand der Technik wählen:

US 4,581,429 A offenbart ein kontrolliert radikalisches Polymerisationsverfahren, das als Initiator eine Verbindung der Formel  $R'R''N-O-Y$  anwendet, worin Y eine freie radikalische Spezies ist, die ungesättigte Monomere polymerisieren kann. Die Reaktionen weisen aber im allgemeinen geringe Umsätze auf. Besonders problematisch ist die Polymerisation von Acrylaten, die nur zu sehr geringen Ausbeuten und Molmassen abläuft. WO 98/13392 A1 beschreibt offenkettige Alkoxyaminverbindungen, die ein symmetrisches Substitutionsmuster aufweisen. EP 735 052 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Elastomere mit engen Molmassenverteilungen. WO 96/24620 A1 beschreibt ein Polymerisationsverfahren, bei dem sehr spezielle Radikalverbindungen wie z. B. phosphorhaltige Nitroxide, die auf Imidazolidin basieren, eingesetzt werden. WO 98/44008 A1 offenbart spezielle Nitroxyle, die auf Morpholinen, Piperazinonen und Piperazindionen basieren. DE 199 49 352 A1 beschreibt heterocyclische Alkoxyamine als Regulatoren in kontrolliert radikalischen Polymerisationen. Entsprechende Weiterentwicklungen der Alkoxyamine bzw. der korrespondierenden freien Nitroxide verbessern die Effizienz zur Herstellung von Polyacrylaten (Hawker, Beitrag zur Hauptversammlung der American Chemical Society, Frühjahr 1997; Husemann, Beitrag zum IUPAC World-Polymer Meeting 1998, Gold Coast).

Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode läßt sich in vorteilhafter Weise zur Synthese von Blockcopolymeren die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) einsetzen, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Ag- oder Au-Komplexe (der EP 0 824 111 A1; der EP 826 698 A1; der EP 824 110 A1; der EP 841 346 A1; der EP 850 957 A1) eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Schriften der US 5,945,491 A, der US 5,854,364 A und der US 5,789,487 A beschrieben.

Weiterhin kann das erfindungsgemäß verwendete Polymer vorteilhaft über eine anionische Polymerisation hergestellt werden. Hier werden als Reaktionsmedium bevorzugt inerte Lösungsmittel verwendet, wie z. B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

Das lebende Polymer wird im allgemeinen durch die Struktur  $P_L(A)-Me$  repräsentiert, wobei  $Me$  ein Metall der Gruppe I des Periodensystems, wie z. B. Lithium, Natrium oder Kalium, und  $P_L(A)$  ein wachsender Polymerblock aus den Monomeren  $A$  ist. Die Molmasse des herzustellenden Polymers wird durch das Verhältnis von Initiatorkonzentration zu Monomerkonzentration vorgegeben.

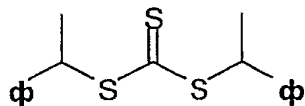
Als geeignete Polymerisationsinitiatoren eignen sich z. B. *n*-Propyllithium, *n*-Butyllithium, *sec*-Butyllithium, 2-Naphthyllithium, Cyclohexyllithium oder Octyllithium, wobei diese Aufzählung nicht den Anspruch auf Vollständigkeit besitzt. Ferner sind Initiatoren auf Basis von Samarium-Komplexen zur Polymerisation von Acrylaten bekannt (Macromolecules, 1995, 28, 7886) und hier einsetzbar.

Weiterhin lassen sich auch difunktionelle Initiatoren einsetzen, wie beispielsweise 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiobutan oder 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithioisobutan. Coinitiatoren lassen sich ebenfalls einsetzen. Geeignete Coinitiatoren sind unter anderem Lithiumhalogenide, Alkalimetallalkoxide oder Alkylaluminium-Verbindungen. In einer sehr bevorzugten Variante sind die Liganden und Coinitiatoren so gewählt, daß Acrylatmonomere, wie z. B. *n*-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, direkt polymerisiert werden können und nicht im Polymer durch eine Umesterung mit dem entsprechenden Alkohol generiert werden müssen.

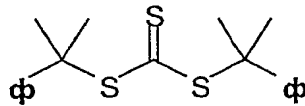
Als sehr bevorzugter Herstellprozeß wird eine Variante der RAFT-Polymerisation (reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization) durchgeführt. Der Polymerisationsprozeß ist z. B. in den Schriften WO 98/01478 A1 und WO 99/31144 A1 ausführlich beschrieben. Zur Herstellung eignen sich besonders vorteilhaft Trithiocarbonate der allgemeinen Struktur  $R'''-S-C(S)-S-R'''$  (Macromolecules 2000, 33, 243-245).

In einer sehr vorteilhaften Variante werden beispielsweise die Trithiocarbonate (TTC1) und (TTC2) oder die Thioverbindungen (THI1) und (THI2) zur Polymerisation eingesetzt, wobei  $\phi$  ein Phenylring, der unfunktionalisiert oder durch Alkyl- oder Arylsubstituenten, die direkt oder über Ester- oder Etherbrücken verknüpft sind, funktionalisiert sein kann, eine Cyanogruppe oder ein gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Rest sein kann. Der Phenylring  $\phi$  kann optional einen oder mehrere Polymerblöcke, beispielsweise Polybutadien, Polyisopren, Polychloropren oder Poly(meth)acrylat, das entsprechend der Definition für  $P(A)$  oder  $P(B)$  aufgebaut sein kann, oder Polystyrol tragen, um nur einige zu nennen. Funktionalisierungen können beispielsweise Halogene, Hydroxygruppen,

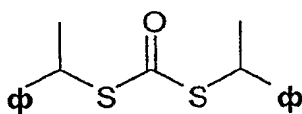
Epoxidgruppen, stickstoff- oder schwefelenthaltende Gruppen sein, ohne daß diese Aufzählung Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.



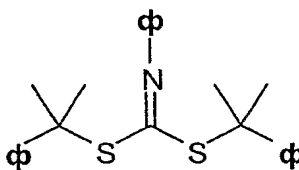
(TTC 1)



(TTC 2)



(THI 1)



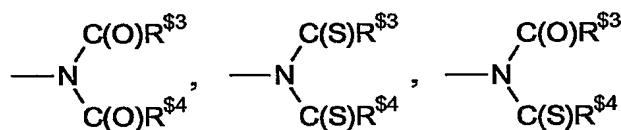
(THI 2)

Außerdem können Thioester der allgemeinen Struktur



zum Einsatz kommen, insbesondere, um asymmetrische Systeme herzustellen. Dabei können  $R^{\$1}$  und  $R^{\$2}$  unabhängig voneinander gewählt werden, wobei  $R^{\$1}$  einen Rest aus einer der folgenden Gruppen i) bis iv) und  $R^{\$2}$  ein Rest aus einer der folgenden Gruppen i) bis iii) darstellen kann:

- i)  $C_1$ - bis  $C_{18}$ -Alkyl,  $C_2$ - bis  $C_{18}$ -Alkenyl,  $C_2$ - bis  $C_{18}$ -Alkynyl, jeweils linear oder verzweigt; Aryl-, Phenyl-, Benzyl-, aliphatische und aromatische Heterocyclen;
- ii)  $-NH_2$ ,  $-NH-R^{\$3}$ ,  $-NR^{\$3}R^{\$4}$ ,  $-NH-C(O)-R^{\$3}$ ,  $-NR^{\$3}-C(O)-R^{\$4}$ ,  $-NH-C(S)-R^{\$3}$ ,  $-NR^{\$3}-C(S)-R^{\$4}$ ,



wobei  $R^{\$3}$  und  $R^{\$4}$  unabhängig voneinander gewählte Reste aus der Gruppe i) sind;

- iii)  $-S-R^{\$5}$ ,  $-S-C(S)-R^{\$5}$ , wobei  $R^{\$5}$  ein Rest aus einer der Gruppen i) oder ii) sein kann;



- iv)  $-\text{O}-\text{R}^{\text{§6}}$ ,  $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^{\text{§6}}$ , wobei  $\text{R}^{\text{§6}}$  ein Rest aus einer der Gruppen i) oder ii) sein kann.

In Verbindung mit den obengenannten kontrolliert radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden Initiatorsysteme bevorzugt, die zusätzlich weitere radikalische Initiatoren zur Polymerisation enthalten, insbesondere thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxoinitiatoren. Prinzipiell eignen sich hierfür jedoch alle für Acrylate bekannten üblichen Initiatoren. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist im Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E19a, S. 60ff, beschrieben. Diese Methoden werden in bevorzugter Weise angewendet. Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen. Als einige nicht ausschließliche Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt: Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Di-tert-butylperoxid, Azodiisobutyronitril, Diisopropylpercarbonat, tert-Butylperoctoat, Benzpinacol. In einer sehr bevorzugten Variante wird als radikalischer Initiator 1,1'-Azo-bis-(cyclohexylnitril) (Vazo 88<sup>®</sup>, DuPont<sup>®</sup>) oder 2,2-Azo-bis-(2-methylbutannitril) (Vazo 67<sup>®</sup>, DuPont<sup>®</sup>) verwendet. Weiterhin können auch Radikalquellen verwendet werden, die erst unter UV-Bestrahlung Radikale freisetzen.

Beim konventionellen RAFT-Prozess wird zumeist nur bis zu geringen Umsätzen polymerisiert (WO 98/01478 A1), um möglichst enge Molekulargewichtsverteilungen zu realisieren. Durch die geringen Umsätze lassen sich diese Polymere aber nicht als Haftklebmassen und insbesondere nicht als Schmelzhaftkleber einsetzen, da der hohe Anteil an Restmonomeren die klebtechnischen Eigenschaften negativ beeinflusst, die Restmonomere im Aufkonzentrationsprozeß das Lösemittelrecyclat verunreinigen und die entsprechenden Selbstklebebänder ein sehr hohes Ausgasungsverhalten zeigen würden.

Zur vorteilhaften Weiterentwicklung können den Haftklebmassen der Schicht B Harze beigemischt werden. Als zuzusetzende klebrigmachende Harze sind ausnahmslos alle vorbekannten und in der Literatur beschriebenen Klebharze einsetzbar. Genannt seien stellvertretend die Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze, deren disproportionierte, hydrierte, polymerisierte, veresterte Derivate und Salze, die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffharze, Terpenharze und Terpenphenolharze sowie C5-, C9- sowie andere Kohlenwasserstoffharze. Beliebige Kombinationen dieser und weiterer Harze können eingesetzt werden, um die Eigenschaften der resultierenden Klebmasse

wunschgemäß einzustellen. Im allgemeinen lassen sich alle mit dem entsprechenden Polyacrylat kompatiblen (löslichen) Harze einsetzen, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze. Auf die Darstellung des Wissensstandes im „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, 1989) sei ausdrücklich hingewiesen.

Weiterhin können optional Weichmacher (Plastifizierungsmittel), Füllstoffe (z. B. Fasern, Ruß, Zinkoxid, Titandioxid, Kreide, Voll- oder Hohlglaskugeln, Mikrokugeln aus anderen Materialien, Kieselsäure, Silikate), Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel, z. B. in Form von primären und sekundären Antioxidantien oder in Form von Lichtschutzmitteln zugesetzt werden.

Bevorzugt wird die innere Festigkeit (Kohäsion) der Haftklebmasse durch eine Vernetzung gesteigert. Hierzu können den acrylathaltigen Haftklebmassen optional verträgliche Vernetzersubstanzen zugesetzt werden. Als Vernetzer eignen sich z. B. Metallchelate, multifunktionelle Isocyanate, multifunktionelle Amine oder multifunktionelle Alkohole. Auch multifunktionelle Acrylate lassen sich vorteilhaft als Vernetzer für eine actinische Bestrahlung verwenden.

#### Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haftklebmasse

Die Haftklebmassen der Schicht B können aus Lösung auf die Hitze-aktivierbare Schicht A oder aus der Schmelze aufgetragen werden. Für die Beschichtung aus Lösung werden bevorzugt Lösemittel eingesetzt, die die Schicht A nicht auflösen. Für den Auftrag aus der Schmelze wird das Lösemittel bevorzugt in einem Aufkonzentrationsextruder unter vermindertem Druck abgezogen, wozu beispielsweise Ein- oder Doppelschneckenextruder eingesetzt werden können, die bevorzugt das Lösemittel in verschiedenen oder gleichen Vakuumstufen abdestillieren und über eine Feedvorwärmung verfügen.

In einem weiteren sehr bevorzugten Verfahren werden die Schichten A und B im Coextrusionsverfahren gleichzeitig mit einer Coextrusionsdüse zusammengeführt.

Nach der Beschichtung werden die acrylathaltigen Haftklebmassen bevorzugt auf einem Träger vernetzt.

Zur optionalen Vernetzung mit UV-Licht werden den acrylathaltigen Haftklebmassen UV-absorbierende Photoinitiatoren zugesetzt. Nützliche Photoinitiatoren, welche sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651<sup>®</sup> von Fa. Ciba Geigy<sup>®</sup>), 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte  $\alpha$ -Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-hydroxypropiofenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthylsulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(O-ethoxycarbonyl)oxim.

Die oben erwähnten und weitere einsetzbare Photoinitiatoren und andere vom Typ Norrish I oder Norrish II können folgenden Reste enthalten: Benzophenon-, Acetophenon-, Benzil-, Benzoin-, Hydroxyalkylphenon-, Phenylcyclohexylketon-, Anthrachinon-, Trimethylbenzoylphosphinoxid-, Methylthiophenylmorpholinketon-, Aminoketon-, Azobenzoin-, Thioxanthon-, Hexarylbisimidazol-, Triazin-, oder Fluorenonreste, wobei jeder dieser Reste zusätzlich mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Alkyloxygruppen und/oder einer oder mehreren Aminogruppen oder Hydroxygruppen substituiert sein kann. Ein repräsentativer Überblick wird von Fouassier: „Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications“, Hanser-Verlag, München 1995, gegeben. Ergänzend kann Carroy et al. in „Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints“, Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London zu Rate gezogen werden.

Prinzipiell ist es auch möglich, die acrylathaltigen Haftklebmassen mit Elektronenstrahlen zu vernetzen. Typische Bestrahlungsvorrichtungen, die zum Einsatz kommen können, sind Linearkathodensysteme, Scannersysteme bzw. Segmentkathodensysteme, sofern es sich um Elektronenstrahlbeschleuniger handelt. Eine ausführliche Beschreibung des Stands der Technik und die wichtigsten Verfahrensparameter findet man bei Skelhorne, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA, London. Die typischen Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich zwischen

50 kV und 500 kV, vorzugsweise 80 kV und 300 kV. Die angewandten Streudosen bewegen sich zwischen 5 bis 150 kGy, insbesondere zwischen 20 und 100 kGy.

Weiterhin betrifft die Erfindung auch der Verwendung der erfindungsgemäßen Haftklebmassen für Haftklebebänder.

### Beispiele

#### Hitze-aktivierbare Haftklebmasse (Schicht A)

Zur Herstellung der Hitze-aktivierbaren Haftklebmasse wurden das kommerzielle Polyethylen/Butylen-Copolymer Vestoplast® 408 oder das Copolyamid Platamid® 1276 der Fa. Atofina verwendet. Das jeweilige Copolymer wurde mit 50 g/m<sup>2</sup> Masseauftrag aus der Schmelze durch eine Beschichtungsdüse auf einem Trennpapier mit 1,6 g/m<sup>2</sup> Silikonantrag beschichtet.

Vom Hersteller angegebene charakteristische Eigenschaften des verwendeten Copolymers Vestoplast® sind in Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1

Mechanische, thermische, kalorische Eigenschaften	Meßmethode	Einheit	Meßwert
Schmelzviskosität bei 190 °C	in Anlehnung an DIN 53 019	mPa s	8.000 ± 2.000
Erweichungspunkt (R. & K.)	in Anlehnung an DIN 52 011	°C	118 ± 4
Nadelpenetration (100/25/5)	in Anlehnung an DIN 52 010	0.1 mm	5 ± 2
Wärmestandfestigkeit	Degussa-Methode in Anlehnung an WPS 68 (5 °C/h, Gewicht 450 g)	°C	85-90
Reißfestigkeit	in Anlehnung an DIN 53 455	N/mm <sup>2</sup>	6,8
Reißdehnung	Stab. 4	%	80
Schubmodul bei 23 °C	DIN 53 455	N/mm <sup>2</sup>	70
Molmasse M <sub>n</sub>	GPC in Anlehnung an DIN 55 672	g/mol	11.600
Molmasse gewichtsmittlere Molekulargewicht	GPC in Anlehnung an DIN 55 672		48.000
Offene Zeit	Degussa-Methode QS-AA-MAT 3-05	s bzw. min	65 s
Abbindezeit	Degussa-Methode	s	1

Mechanische, thermische, kalorische Eigenschaften	Meßmethode	Einheit	Meßwert
	QS-AA-MAT 3-29		
Glasübergangstemperatur Glasübergangstemperatur	DSC-Analyse in Anlehnung an DIN 53 765 Degussa-Meth. AN-SAA-0663	°C	- 27
Dichte bei 23 °C	DIN 53 479	g/cm <sup>3</sup>	0,9
Shore Härte A	DIN 53 505	–	94

### Herstellung der Polyacrylate (Schicht B)

#### Polyacrylat 1:

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2-L-Glasreaktor wurde mit 40 g Acrylsäure, 360 g 2-Ethylhexylacrylat und 133 g Aceton/Isopropanol (96 : 4) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64™, Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0,2 g AIBN hinzugegeben. Nach 4 und 8 h wurde mit jeweils 100 g Aceton/Isopropanol (96 : 4) Gemisch verdünnt. Zur Reduktion der Restinitiatoren wurden nach 8 und nach 10 h jeweils 0,6 g Bis-(4-tert.-butylcyclohexanyl)-peroxy-dicarbonat (Perkadox 16™, Fa. Akzo Nobel) hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Anschließend wurde das Polyacrylat mit 0.4 Gew.-% Aluminium-(III)-acetylacetonat (3%ige Lösung in Isopropanol) abgemischt, auf einen Feststoffgehalt von 30 % mit Isopropanol verdünnt und dann aus Lösung auf die Hitze-aktivierbare Schicht A beschichtet. Nach Trocknung für 20 Minuten bei 90 °C betrug der Masseauftrag 50 g/m<sup>2</sup>.

#### Polyacrylat 2:

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2-L-Glasreaktor wurde mit 28 g Acrylsäure, 80 g Methylacrylat, 292 g 2-Ethylhexylacrylat und 200 g Aceton/Isopropanol (95 : 5) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64™, Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit

wurde wiederum 0,2 g AIBN hinzugegeben. Nach 4 und 8 h wurde mit jeweils 100 g Aceton/Isopropanol (95 : 5) Gemisch verdünnt. Zur Reduktion der Restinitiatoren wurden nach 8 und nach 10 h jeweils 0,6 g Bis-(4-tert.-butylcyclohexanyl)-peroxy-dicarbonat (Perkadox 16™, Fa Akzo Nobel) hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Polyacrylat in einem Vakuumtrockenschrank bei 1 Torr und 95 °C vom Lösemittel befreit und aus der Schmelze bei einer Temperatur von 160 °C in der Schmelzfahne auf die Hitze-aktivierbare Schicht A beschichtet. Zur Vernetzung wurde Elektronen bestrahlt mit einem Gerät der Fa. Electron Crosslinking AB, Halmstad, Schweden. Der Haftklebemassenverbund wurde dabei über eine standardmäßig vorhandene Kühlwalze unter dem Lenard-Fenster des Beschleunigers hindurch geführt. Dabei wurde in der Bestrahlungszone der Luftsauerstoff durch Spülen mit reinem Stickstoff verdrängt. Die Bahngeschwindigkeit betrug jeweils 10 m/min. Es wurde mit 60 kGray und 200 kV Beschleunigungsspannung bestrahlt.

Im folgenden werden vier Beispiele von erfindungsgemäßen, zweischichtigen Haftklebemassen beschrieben. Die Aufbereitung der hergestellten Haftklebemassen erfolgte dabei stets auf dem zuvor beschriebenen Weg.

#### Beispiel 1

Schicht A: Copolymer Vestoplast® 408

Schicht B: Polyacrylat 1

#### Beispiel 2

Schicht A: Copolymer Vestoplast® 408

Schicht B: Polyacrylat 2

#### Beispiel 3

Schicht A: Copolyamid Platamid® 1276

Schicht B: Polyacrylat 1

#### Beispiel 4

Schicht A: Copolyamid Platamid® 1276

Schicht B: Polyacrylat 2

Die aufgeführten Beispiele lassen sich zur Verklebung von Fügeteilen oder jeglichen Substraten bzw. Materialien einsetzen. Zur Vorfixierung besitzen die Beispiele 1 bis 4 haftklebrige Eigenschaften. Anschließend kann durch Erwärmung mit anschließender Abkühlung die Verbundfestigkeit deutlich gesteigert werden. Besonders bevorzugt werden z. B. mit den Beispielen 1 und 2 mit der Vestoplast-Seite olefinische Substrate verklebt und mit der Polyacrylat-Seite polare Substrate, wie z. B. Stahl oder Polyester. Auf diesem Weg lassen sich mit den erfindungsgemäßen Beispielen sehr unterschiedlich polare Substrate miteinander verbinden.

Liste der verwendeten Bezugszeichen

- 1 Schicht aus Hitze-aktivierbarer Haftklebmasse (Schicht A)
- 2 Schicht aus Polyacrylathaftklebmasse (Schicht (B))



### Patentansprüche

1. Haftklebmasse, umfassend eine erste Schicht und eine zweite Schicht, wobei  
  
die erste Schicht eine Hitze-aktivierbare Haftklebmasse ist, die eine statische Glasübergangstemperatur  $T_{G,A}$  oder einen Schmelzpunkt  $T_{S,A}$  von mindestens +30 °C aufweist; und  
  
die zweite Schicht eine Polyacrylathaftklebmasse ist, die eine statische Glasübergangstemperatur von höchstens +15 °C aufweist.
2. Haftklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hitze-aktivierbare Haftklebmasse der ersten Schicht ein thermoplastisches Polymer ist.
3. Haftklebmasse nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hitze-aktivierbare Haftklebmasse der ersten Schicht aus einer Gruppe ausgewählt ist, die Polyester, Copolyester, Polyamide, Copolyamide, Polyolefine, Polyurethane oder Polymethacrylate umfaßt.
4. Haftklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hitze-aktivierbare Haftklebmasse der ersten Schicht ein Elastomer und zumindest ein Reaktivharz umfaßt.
5. Haftklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hitze-aktivierbare Haftklebmasse der ersten Schicht ein Polymer umfaßt, das in bezug auf das Polymer  
  
(a1) 70 bis 100 Gew.-% Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester und/oder deren freien Säuren mit der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ , wobei  $\text{R}_1$  H und/oder  $\text{CH}_3$  darstellt und  $\text{R}_2$  H und/oder Alkylketten mit 1 bis 30 C-Atomen darstellt; und  
  
(a2) 0 bis 30 Gew.-% olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen  
  
umfaßt.

6. Haftklebmasse nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyacrylathaftklebmasse der zweiten Schicht ein Polymer umfaßt, das in bezug auf das Polymer aus

(b1) 79 bis 100 Gew.-% Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester und/oder deren freie Säuren mit der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_3)(\text{COOR}_4)$ , wobei  $\text{R}_3$  H und/oder  $\text{CH}_3$  darstellt und  $\text{R}_4$  H und/oder Alkylketten mit 1 bis 30 C-Atomen darstellt; und

(b2) 0 bis 30 Gew.-% olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen umfaßt.

7. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Hitze-aktivierbare Haftklebmasse der ersten Schicht aus Lösung auf die Polyacrylathaftklebmasse der zweiten Schicht aufgetragen wird.
8. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Hitze-aktivierbare Haftklebmasse der ersten Schicht aus der Schmelze auf die Polyacrylathaftklebmasse der zweiten Schicht aufgetragen wird.
9. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Hitze-aktivierbare Haftklebmasse der ersten Schicht und die Polyacrylathaftklebmasse der zweiten Schicht während eines Coextrusionsverfahrens zusammengeführt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es ferner die Vernetzung der Polyacrylathaftklebmasse der zweiten Schicht oder der Polyacrylathaftklebmassen der ersten und der zweiten Schicht umfaßt.
11. Verwendung einer Haftklebmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6 für ein Haftklebeband.

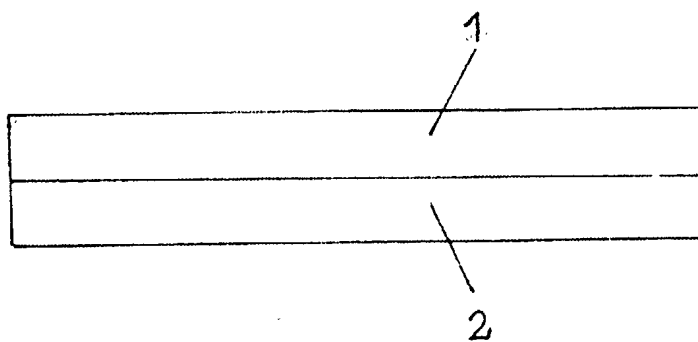


Fig. 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/052971

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7    C09J7/02    C09J133/00    C09J175/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7    C09J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 339 485 A (SHIBANO ET AL) 13 July 1982 (1982-07-13) column 8, line 43 - column 22, line 12; figures 8-10; example 1 -----	1-6,9-11
A	US 5 660 922 A (HERRIDGE ET AL) 26 August 1997 (1997-08-26) the whole document -----	1-11
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>° Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">8 April 2005</div>		Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">15/04/2005</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Trauner, H-G</div>

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/052971

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4339485	A	13-07-1982	JP 1157693 C	25-07-1983
			JP 55152775 A	28-11-1980
			JP 57052388 B	08-11-1982
			JP 1157694 C	25-07-1983
			JP 55155079 A	03-12-1980
			JP 57052389 B	08-11-1982
			JP 1152198 C	30-06-1983
			JP 55065281 A	16-05-1980
			JP 57045789 B	29-09-1982
			JP 1152201 C	30-06-1983
			JP 55080479 A	17-06-1980
			JP 57045790 B	29-09-1982
			DE 2945154 A1	29-05-1980
			GB 2039785 A ,B	20-08-1980
			NL 7908237 A ,B,	13-05-1980
			US 4425176 A	10-01-1984
US 5660922	A	26-08-1997	BR 9206560 A	28-03-1995
			CA 2116679 A1	15-04-1993
			DE 69233281 D1	05-02-2004
			DE 69233281 T2	25-11-2004
			EP 0615537 A1	21-09-1994
			JP 6511507 T	22-12-1994
			KR 254084 B1	15-04-2000
			MX 9205406 A1	01-04-1993
			WO 9307228 A1	15-04-1993
			US 5589122 A	31-12-1996
			US 5599602 A	04-02-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052971

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09J7/02 C09J133/00 C09J175/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 339 485 A (SHIBANO ET AL) 13. Juli 1982 (1982-07-13) Spalte 8, Zeile 43 – Spalte 22, Zeile 12; Abbildungen 8-10; Beispiel 1	1-6, 9-11
A	US 5 660 922 A (HERRIDGE ET AL) 26. August 1997 (1997-08-26) das ganze Dokument	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL – 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Trauner, H-G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052971

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4339485	A	13-07-1982	JP	1157693 C	25-07-1983
			JP	55152775 A	28-11-1980
			JP	57052388 B	08-11-1982
			JP	1157694 C	25-07-1983
			JP	55155079 A	03-12-1980
			JP	57052389 B	08-11-1982
			JP	1152198 C	30-06-1983
			JP	55065281 A	16-05-1980
			JP	57045789 B	29-09-1982
			JP	1152201 C	30-06-1983
			JP	55080479 A	17-06-1980
			JP	57045790 B	29-09-1982
			DE	2945154 A1	29-05-1980
			GB	2039785 A ,B	20-08-1980
			NL	7908237 A ,B,	13-05-1980
			US	4425176 A	10-01-1984
US 5660922	A	26-08-1997	BR	9206560 A	28-03-1995
			CA	2116679 A1	15-04-1993
			DE	69233281 D1	05-02-2004
			DE	69233281 T2	25-11-2004
			EP	0615537 A1	21-09-1994
			JP	6511507 T	22-12-1994
			KR	254084 B1	15-04-2000
			MX	9205406 A1	01-04-1993
			WO	9307228 A1	15-04-1993
			US	5589122 A	31-12-1996
			US	5599602 A	04-02-1997